[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 17, No. 5 (2007)

패턴된 GaN 에피층 위에 ZnO 막대의 수직성장

최승규 · 이성학 · 장재민 · 김정아 · 정우광†
국민대학교 신소재공학과

Growth of vertically aligned Zinc Oxide rod array on patterned Gallium Nitride epitaxial layer

Seung-Kyu Choi, Sung-Hak Yi, Jae-Min Jang, Jung-A Kim and Woo-Gwang Jung†
School of Advanced Materials Engineering, Kookmin university, Seoul, 136-702, Korea

(2007년 2월 21일 받음, 2007년 5월 15일 최종수정본 받음)

Abstract Vertically aligned Zinc Oxide rod arrays were grown by the self-assembly hydrothermal process on the GaN epitaxial layer which has a same lattice structure with ZnO. Zinc nitrate and DETA solutions are used in the hydrothermal process. The HfO_2 thin film was deposited on GaN and the patterning was made by the photolithography technique. The selective growth of ZnO rod was achieved with the patterned GaN substrate. The fabricated ZnO rods are single crystal, and have grown along hexagonal c-axis direction of (002) which is the same growth orientation of GaN epitaxial layer. The density and the size of ZnO rod can be controlled by the pattern. The optical property of ordered array of vertical ZnO rods will be discussed in the present work.

Key word GaN, ZnO, MOCVD, Hydrothermal process, rod.

1. 서 론

현대사회가 정보통신사회로 변화함에 따라 각종 디스플레이 표시소자와 광 기록소자의 개발이 가속화되고 광전소자나 전기소자 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Laser Diode와 수광소자, UV-detector 등의 광전자학 분야에서 주로 자색, 청색, 녹색, 황색, 적색 등의 II-VI 및 III-V족의 넓은 밴드갭을 가지는 화합물반도체를 사용하고 있다. 이러한 화합물반도체 중에서 3.4 eV와 3.37 eV의 큰 에너지 밴드갭을 가지는 GaN (Gallium Nitride)와 ZnO (Zinc Oxide)는 현재 큰 주목을 받고 있는 재료이다.[1,2] 이 재료들은 서로 결정학적으로 매우 유사한 육방정계의 Wurtzite 구조이며, 격자부정합이 1.98% 정도 밖에 차이가 나지 않는다.[3] 질화물 반도체의 경우 에너지 간격을 넓게 조절할 수 있어 자외선 영역에서 청/녹색까지의 LED 및 LD, Detector 등의 광소자 구현이 가능하다. 또한 구조적 안정성이 우수하여 고온, 고출력 전자소자의 구현 또한 가능하다. 이러한 특징을 가진 질화물반도체는 1990년대 중반 이후로 전기적 광학적 특성 연구가 활발히 진행되고 세계 광소자 시장이 커짐에 따라서 중요성이 더해지고 있다. ZnO의 경우 이러한 질화물반도체를 대체하거나 상호보완적으로 사용될 수 있는 차세대 반도체 재료로서 주목을 받고 있다. ZnO는 GaN과 비슷한 밴드갭 에너지를 가지는 것에 비해서 exciton 결합에너지는 60 meV로서 GaN보다 3배 정도 크기 때문에 실온에서 안정적으로 자외선 영역의 발광이 가능하다. 이러한 특징을 이용하여 ZnO를 광전소자에 응용하기 위한 연구가 2000년 이후부터 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 ZnO의 성장특성을 이용하여 비슷한 결정구조를 가지는 GaN 에피층과 ZnO 막대의 이중접합구조를 제조하였다. ZnO 막대의 제조공정에는 VLS, MOVPE 등의 방법을 이용할 수 있으나 본 실험에서 사용된 열수분해법은 상대적으로 낮은 온도에서 우수한 재현성으로 ZnO 막대를 제조할 수 있으며, 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다. 열수분해법에서는 일반적으로 1단계에서 ZnO seed를 형성시키고, 2단계에서 ZnO 막대를 성장시키는 방법이 사용된다.[4] 그러나 열수분해 공정에 의한 ZnO 막대의 성장에서도 일반적인 기판을 사용할 경우 ZnO 막대가 수직으로 성장하지 않는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 (002) 방향의 고품질 GaN 에피층을 seed layer로 사용하여 그 위에 ZnO 막대의 수직성장의 가능성을 확인하였다. 또한 본 연구에서는 GaN 에피층 위에 스퍼터를 이용하여 HfO_2 박막을 증착하고 photolithography를 통해 노출된 GaN 위에 선

†Corresponding author
E-Mail : wgjung@kookmin.ac.kr (W. - G. Jung)

택적으로 ZnO 막대를 성장시켰다. 본 연구의 결과로부터 pattern의 크기 및 형상을 조절함에 따라 ZnO 막대의 크기와 형상을 조절할 수 있고, 열수분해 공정의 선택적 증착 및 ZnO 막대의 수직성장, 배열의 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 우선 수평형 Low pressure two-flow MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 장비를 사용하여 ZnO 막대 성장을 위한 GaN 에피층을 사파이어 기판위에 2 μm의 두께로 증착하였다. GaN 에피층을 성장시키기 위한 Gallium과 질소의 소스로서 각각 TMG (Trimethylgallium)과 암모니아 (NH_3) 가스를 사용하고 이송 가스로는 수소 가스를 사용하였다. 본 연구에서는 ZnO 막대의 크기와 밀도를 조절하기 위한 방법으로 GaN 에피층을 증착한 기판을 스퍼터를 이용하여 HfO_2 박막을 증착하고 패턴을 제조한 후 ZnO 막대를 성장시켰다. GaN 에피층 위에 3 μm 크기의 PR(Photo Resist) patterning을 한 후에 lift off 방식으로 스피터를 사용하여 HfO_2를 30 nm 두께로 증착하였다. 증착 후에 아세톤으로 PR을 제거하여 GaN 에피층을 노출시킨 후 노출된 GaN 에피층 위에만 선택적으로 ZnO 막대가 수직성장하도록 유도하였다. 열수분해법에서 이용된 반응은 다음과 같다.

$$(CH_2)_4N_3H_4 + 4H_2O \rightarrow 4HCHO + 3NH_3 + 2H_2 \quad (1)$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$

$$2OH^- + Zn^{2+} \rightarrow ZnO(s) + H_2O \quad (3)$$

0.025M의 Zincnitrate hexahydrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)와 0.025M의 Diethylentriamine (DETA)를 증류수에 용해시켜 교반한 후에 용액의 온도를 항온조 안에서 80~90°C를 유지하였으며, 위에서 처리한 기판을 용액에 침적하여 ZnO 막대를 성장시켰다. ZnO 막대 성장을 끝낸 후에 시편을 증류수에 침적하여 표면에 부착된 부산물을 제거하였다.

Fig. 1은 GaN 에피층 위에 ZnO 막대의 성장을 위한 실험 공정을 모식도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 seed 역할을 하는 GaN 에피층을 사파이어 기판에 증착하였다. MOCVD를 이용한 GaN의 증착 시 저온에서 GaN 완충층을 30 nm 성장시킨 후에 고온에서 2 μm의 두께를 가지는 GaN 에피층을 성장시켰다. 예비실험 결과로부터 MOCVD를 이용하여 성장시킨 GaN 에피층은 Gallium과 질소의 조성이 1 : 1임을 확인하였고, 높은 결정성을 가지는 것으로 확인되었다.

Fig. 2는 GaN 에피층 위에 ZnO 막대를 patterning 없이 성장한 시편의 FE-SEM 사진을 나타낸다. 2 μm 두께의 GaN 에피층 위에 열수분해법으로 ZnO 막대를 성장시켰을 경우 GaN 에피층의 영향으로 c축성장이 잘 되는 것을 확인하였으나 ZnO 막대의 밀도가 높은 것을 알 수 있다. 밀도가 높은 ZnO 막대가 c축으로 성장됨에 따라

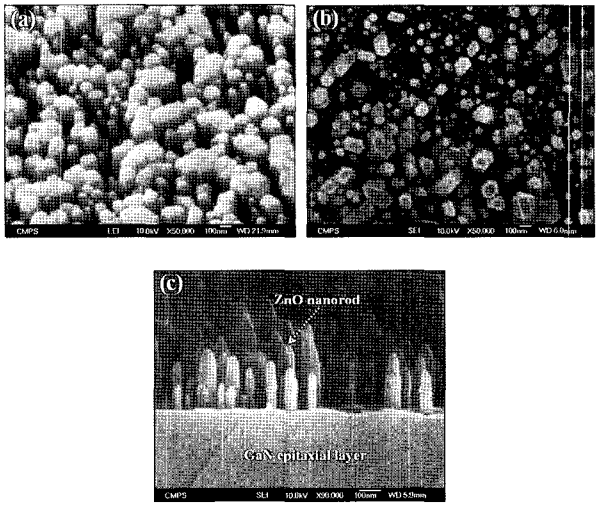

Fig. 2. ZnO rod grown on GaN epitaxial layer without patterning (a) tilt angle image (b) plain-view image (c) cross section image.

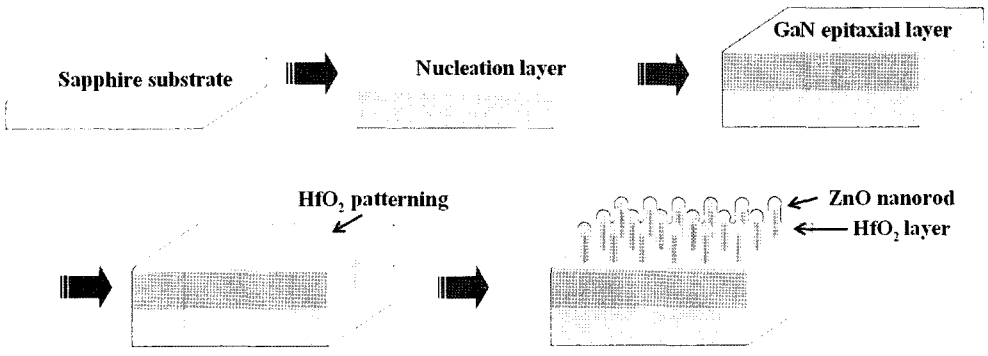

Fig. 1. Schematic diagram of growth of vertically aligned ZnO rod on patterned GaN epi-layer.

서 인접한 막대 간에 결합이 이루어지는 것으로 확인되었다. 높은 밀도의 ZnO 막대가 성장하나 ZnO 막대간의 결합에 의해서 ZnO 막대의 크기를 조절하는데 문제점이 있는 것을 알 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 GaN 에피층 위에 HfO_2를 증착한 후에 Photolithography를 이용하여 국부적으로 GaN 에피층을 노출시켰다. HfO_2 위에는 ZnO 막대가 성장하지 않는 특성을 이용하여 ZnO 막대의 seed 역할을 하는 선택적으로 노출된 GaN 에피층 위에서만 ZnO의 성장이 이루어지도록 유도하였다. Fig. 3은 GaN 에피층 위에 HfO_2를 이용하여 선택적으로 GaN 에피층을 노출시킨 FE-SEM 사진을 나타낸다. Fig. 3(a)는 FE-SEM의 lower secondary electron image (LEI) mode이고 (b)는 composition mode의 FE-SEM 사진을 나타낸다. LEI mode에서는 HfO_2의 두께가 얇아서 GaN과 단차만이 나타나고 있다. FE-SEM의 composition mode에서는 원소에 따라서 명암의 차이가 나타나며, Fig. 3(b)에서는 스퍼터를 이용하여 GaN 에피층 위에 증착한 후 patterning하여 식각한 얇은 HfO_2층과 식각에 의해서 선택적으로 노출된 GaN 에피층을 명암차이에 의해서 확인할 수 있다.

Fig 4는 patterning에 의해 노출된 GaN면 위에 선택적으로 수직성장한 ZnO 막대의 FE-SEM 사진과 ZnO 막대 성장과정의 모식도를 나타낸다. FE-SEM 사진을 보면 ZnO는 HfO_2면 위에는 형성되지 않고 선택적으로 GaN 위에서만 성장된 것을 알 수 있다. Fig. 4(b), (c)는 patterning으로 노출된 GaN seed layer에 성장된 ZnO 막대의 FE-SEM plane-view 사진과 tilt 사진을 나타낸다. FE-SEM 사진에서 ZnO 막대 성장에 관한 모식도와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 선택적으로 노출된 GaN 에피층 위에서 ZnO 막대가 초기에 성장된 직경은 일정하지 않으나 pattern에 의해 성장할 수 있는 ZnO 막대의 크기가 제한된다. 즉 pattern 내에서 성장한 인접한 ZnO 막대간의 결합에 의해서 pattern 크기와 동일한 직경을 가지는 ZnO 막대가 성장됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fan 등[7] 이 보고한 결과와 잘 일치하고 있다. 본 연구의 결과를 응용한다면 성장시간의 조절에 따라서 막대간의 결합에 의해 형성되는 ZnO 막대의 크기를 일정하게 조절할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 GaN 에피층의 전체 면적이 아닌 부분적인 노출에 의해서 ZnO 막대가 성장 가능한 범위를 제한함으로써 원하는 크기와 밀도로 ZnO 막대를 배열할 수 있을 것으로 예상된다. ZnO 막대가 HfO_2 면 위에는 성장하지 않고, GaN 에피층 위에서만 성장하는 이유를 구체적으로 설명할 수 있는 자료는 아직 확보되지 않고 있으나 결정구조와 관련이 있을 것으로 추정된다. GaN의 격자구조는 ZnO와 동일한 wurtzite 구조를 가지나, HfO_2는 monoclinic 구조를 가지고 있다. 선택적으로 GaN 에피층을 노출시킨 후 열수분해 공정에 의해 ZnO 막대를 성장시킬 경우, 같은 결정구조를 가지는 GaN 에피층 위에서의 ZnO 핵형성에 대한 에너지 장벽이 HfO_2 층보다 작기 때문에 먼저 핵생성이 일어나는 것으로 추정된다. GaN 에피층에서 ZnO가 핵생성되고 핵생성이 일어난 자리에서 ZnO 막대의 성장이 진행되나, HfO_2층 위에서는 상대적으로 ZnO 막대의 성장이 제한되는 것으로 추정된다.

GaN 에피층의 결정성을 확인하기 위해서 HR-XRD (High Resolution X-ray Diffractometer) 측정을 하였다. Fig. 5는 GaN 에피층의 HR-XRD full scan range(2theta)를 측정한 결과이다. (002)방향인 34.8°와 (004)방향인 73°에서 peak이 관찰됨에 따라서 GaN 에피층이 c축으로 성장하였음을 확인하였다. GaN 에피층의 결정성을 확인하기 위해

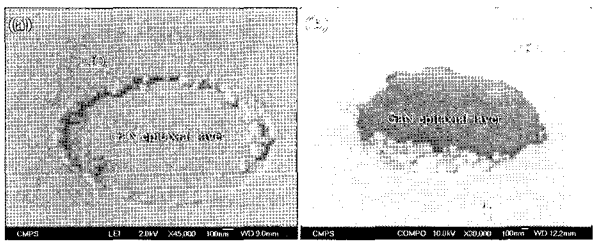

Fig. 3. Selective patterning image of GaN epitaxial layer (a) FE-SEM LEI mode image (b) FE-SEM composition mode image.

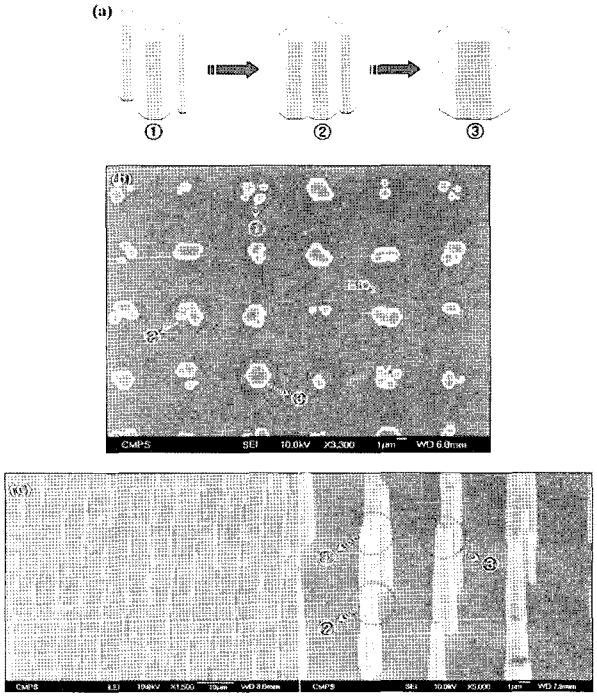

Fig. 4. (a) Schematic diagram of ZnO rod synthesized by hydrothermal process on patterned GaN epitaxial layer (b) plain-view image (c) tilt angle image.

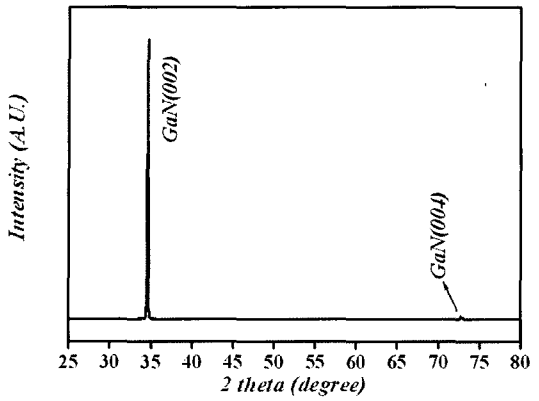

Fig. 5. HR-XRD 2 theta pattern of the GaN epitaxial layer. (full scan range) (Cu-Ka)

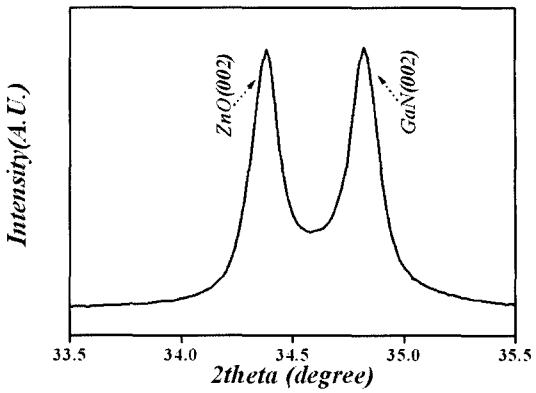

Fig. 6. HR-XRD pattern for the ZnO rod on GaN epitaxial layer. (ZnO rod (34.4°), GaN epitaxial layer (34.8°))

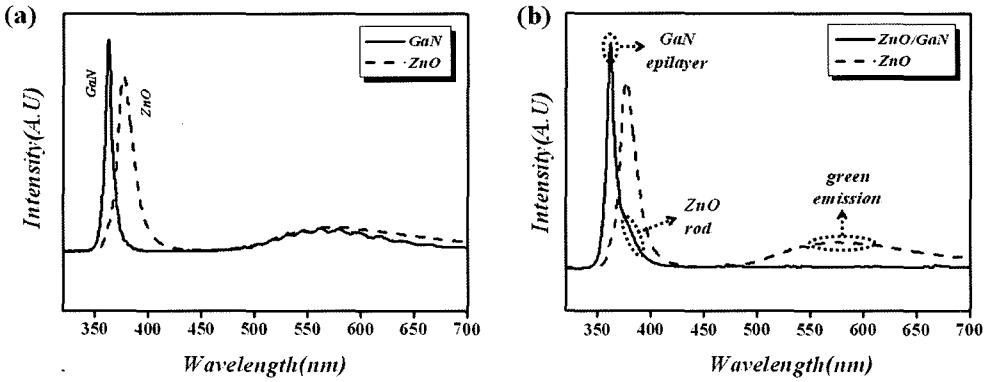

Fig. 7. Room temperature photoluminescence spectra from (a) GaN epitaxial layer, and ZnO rod on PET substrate (b) ZnO rod grown on GaN epitaxial layer, and ZnO on PET substrate.

서 (002) peak의 반치폭 (FWHM)을 확인해본 결과 352.8 arc-sec의 낮은 값으로 확인이 되었다. 따라서 MOCVD를 이용하여 성장시킨 GaN 에피층의 결정성이 우수한 것으로 확인되었다.

본 연구에서는 MOCVD를 이용하여 증착한 결정성이 우수한 GaN 에피층 위에 열수분해법을 이용하여 ZnO 막대를 성장시켰다. 한편 본 실험에서 사용한 방법과 다르게 seed layer로서 GaN 에피층을 사용하지 않고 ZnO 입자를 코팅하여 seed layer로 사용할 경우에는 주성장 방향인 (002)방향 이외에 다른 결정방향을 가지게 된다. seed layer로 사용되는 ZnO 입자가 비정질이기 때문에 ZnO 막대가 성장할때 여러 결정방향의 핵생성 위치를 제공하게 된다. 따라서 ZnO 입자 seed를 사용한 경우에는 성장방향이외에 (100), (101) 등의 결정방향으로 ZnO 막대가 성장하게 된다. 본 실험에서는 seed layer를 ZnO 입자가 아닌 GaN 에피층을 사용함에 따라서 ZnO 막대의 성장방향으로서 (002) 결정방향만을 제공하게 되고 GaN 에피층의 결정방향에 따라 ZnO 막대가 성장하게 된다. Fig. 6은 GaN 에피층 위에 ZnO 막대를 성장시킨 후에 HR-XRD 측정한 결과이다. XRD 패턴에서 34.4°의 ZnO (002) 방향과 34.8°의 GaN (002)방향을 분리할 수 있었다. 이러한 HR-XRD 분석결과 ZnO 막대는 GaN 에피층의 결정방향에 의해서 (002)방향성과 높은 결정성을 가지고 c축 성장을 한 것으로 확인되었다.

Fig. 7은 GaN 에피층과 GaN 에피층 위에 성장시킨 ZnO 막대의 광학적 특성을 알아보기 위해서 상온에서 측정한 Photoluminescence의 측정결과이다. Photoluminescence 측정시 266 nm의 파장을 가지는 Nd-YAG laser를 광원으로 사용하였다. Fig. 7(a)는 MOCVD를 이용하여 사파이어 기판 위에 성장시킨 GaN 에피층과 열수분해법에 의해 PET 기판 위에 성장시킨 ZnO 막대의 Photoluminescence 측정결과이다. Fig. 7(b)는 GaN 에피층 위에 ZnO 막대를 성장시킨 시편과 PET 기판 위에 성장한 ZnO 막대의 Photoluminescence 측정결과이다. Photoluminescence 측정결과 362.6 nm (3.41 eV)의 값을 가지는 GaN 에피층의 높은 peak이 관찰되었다.[8] Fig. 7(b)에서 ZnO/GaN 시편의 spectrum은 Fig. 7(a)의 GaN 에피층 Photoluminescence 측정값과 비교해보면 GaN 주 peak의 오른편 shoulder가 좀 더 넓게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이것은 3.29 eV의 밴드갭을 가지는 ZnO 막대의 영향으로

사료된다. 또한, Fig. 7(b)에서 ZnO의 peak이 명확하게 나타나지 않은 것은 GaN 에피층 위에 성장한 ZnO 막대의 두께가 매우 얇으며 (약 400~500nm) pattern 부분만 성장하여 밀도가 낮기 때문에 GaN로부터의 발광강도보다 상대적으로 작기 때문으로 사료된다. Fig. 7(a)에서 ZnO의 spectrum에서는 3.29 eV의 주 peak 이외에 570 nm 부근의 green 파장에 넓은 peak가 관찰되었다. ZnO에서 green 파장이 확인되는 것은 하나의 이온화된 산소 공공에 트랩된 홀과 전자의 재결합에 의해서 발생한다. 결정 내의 결함의 농도가 낮은 경우, 즉 결정성이 좋은 경우에 Photoluminescence에서 green 파장의 peak 강도는 낮아지게 된다. Fig. 7(a)에 나타낸 PET 위에 성장시킨 ZnO 막대에 비해서 Fig. 7(b)에 나타낸 것과 같이 본 연구에서 GaN 에피층 위에 성장시킨 ZnO 막대에서 green 파장의 강도가 낮게 측정이 되었다. 이 결과에 의해서 GaN 에피층 위에 성장시킨 ZnO 막대 내부의 결함 농도가 낮은 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO와 결정구조가 같은 GaN을 seed로 하여 GaN 에피층 위에 (002) 방향, c축 방향으로 성장시킨 ZnO 막대를 제조하고 그 특성에 대하여 연구하였다. 또한 HfO_2 박막 위에는 ZnO가 성장하지 않는 특성을 이용하여 HfO_2 박막의 patterning을 만들고 국부적으로 노출된 GaN 에피층 위에 ZnO 막대의 선택적인 성장을 유도하였다. HfO_2 pattern에 의해 ZnO 막대의 성장 영역이 제한되고, 각기 다른 크기의 인접한 막대간의 결합에 의해서 pattern 크기와 동일한 직경을 가지는 ZnO 막대가 성장하였다. 이러한 결과로부터 pattern 크기를 조절함에 따라서 ZnO 막대의 크기 조절 가능성을 확인하였다. HR-XRD 분석결과 GaN 에피층을 seed layer로 사용함에 따라 (002)방향의 c축으로 성장하는 결정성이 우수한 ZnO 막대가 성장됨을 확인하였다. 성장한 ZnO 막대의 Photoluminescence 측정을 통해 광학적 특성을 분석한 결과 결함이 적은 ZnO 막대의 성장을 확인하였다. GaN 에피층을 seed로 하여 비교적 낮은 온도에서 열수분해법에 의해 우수한 결정성을 가지는 ZnO 막대를 수직으로 성장시키며, pattern의 크기과 밀도를 조절함에 따라서 ZnO 막대의 크기 및 밀도를 조절할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 자기조립소재공정 우수연구센터육성사업의 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다. (R11-2005-048-00000-0)

참 고 문 헌

1. M. Razeghi, M. Henini, "Optoelectronic Device: III-Nitride", pp. 9~22 (2004).
2. W.-G. Jung, S.-H. Jung, Patrick Kung, and Manijeh Razeghi, Nanotechnology, **17**, 54 (2006).
3. Won Il Park and Gyu-Chul Yi, Adv. Mater., **16**. No.1, 87 (2004).
4. S.-H. Yi, J.-M. Jang, S.-K. Choi, J.-A. Kim and Woo-Gwang Jung, Solid State Phenomena, **124-126**, 587 (2007).
5. A. Fisher, H. Kuhne and H. Richter, Phys. Rev. Lett., **73**, 2712 (1994).
6. S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Tech. B., **10**, 1237 (1992).
7. H. J. Fan, F. Fleischer, W. Lee, K. Nielsch, R. Scholz, m. Zacharias, U. Gosele, A. Dadgar and A. Krost, Superlattice and Microstructures, **36**, 95 (2004).
8. H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys, Lett., **15**, 327 (1969).